

Die gleichzeitig entstandene Heptylsäure wurde in das Kalksalz verwandelt; ich bekam aber nur 0.07 g des in feinen Nadelchen krystallisirenden Salzes, dessen Krystallwassergehalt übrigens demjenigen des normalheptylsauren Calciums entsprach.

0.0653 g verloren bei 100° 0.0036 g Wasser.

Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + H_2O$	Gefunden
H <sub>2</sub> O 5.69	5.51 pCt.

Durch obige Thatsachen ist also der directe Beweis erbracht, dass die Galactosecarbonsäure ebenso wie die Dextrosecarbonsäure als eine normale Hexaoxyheptylsäure betrachtet werden muss.

München, den 11. März 1888.

## 162. Rudolph Fittig: Ueber das Verhalten der ungesättigten Säuren bei vorsichtiger Oxydation.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 13. März.)

Wie schon Bd. XX, 425 dieser Berichte von Hrn. von Regel mitgetheilt worden ist, sind seit längerer Zeit im hiesigen Laboratorium Versuche über das Verhalten der ungesättigten Säuren bei sehr vorsichtiger Oxydation mit übermangansaurem Kalium im Gange.

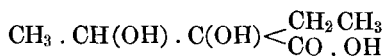
Es hat sich dabei ergeben, dass die bei der Fumarsäure und Maläinsäure von Tanatar beobachtete, aber erst von Kekulé und Anschütz aufgeklärte Reaction eine ganz allgemein stattfindende ist und dass die Oxydation wohl das einfachste Mittel ist, um zu entscheiden, welche Kohlenstoffatome in der Kette, nach unserer hentigen Ausdrucksweise, durch doppelte Bindung verknüpft sind. Das Verfahren, welches sich nach zahlreichen Versuchen allein als praktisch erwiesen hat und welches seitdem von uns eingeschlagen wurde, ist

schwand diese Schicht unter entsprechender Vergrößerung der obersten, woraus folgt, dass das nahezu entwässerte Lacton Kalisalz zu ösen vermag; letzteres wird aber bei directer Destillation, wie ich dies früher gethan, eine theilweise Zersetzung erleiden und ein saures Destillat liefern. Fügt man dagegen nach Schmidt's Vorgang nach dem Schütteln mit Kaliumcarbonat absoluten Aether hinzu, so wird das Lacton trüb: man bekommt wieder drei Schichten, deren oberste jetzt nur mehr sehr wenig oder gar kein Kalisalz enthält.

folgendes: Die ungesättigte Säure wird mit kohlenurem Alkali neutralisirt und in die sehr stark verdünnte (auf 1 Theil Säure 60 bis 100 Theile Wasser) und durch Eiskühlung beständig auf nahezu 0° gehaltene Lösung eine zweiprocentige Lösung von übermangansurem Kalium (1 Molekül auf 1 Molekül der Säure) langsam unter fortwährendem Umschütteln eingetröpfelt.

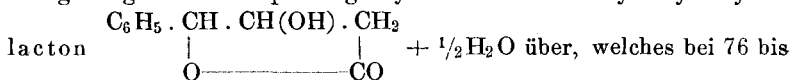
Es ist bereits eine ziemliche Anzahl von ungesättigten Säuren in dieser Weise oxydirt worden und dabei haben sich ausnahmslos folgende Gesetzmässigkeiten ergeben:

1. Die  $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren geben Dioxysäuren, welche beim Kochen mit verdünnter Salzsäure nicht verändert werden. So liefert z. B. nach den Versuchen von Hrn. Ruer die Zimmtsäure in sehr guter Ausbeute Phenylglycerinsäure, welche auf diese Weise sehr leicht darstellbar ist, wengleich die Reaction auch bei aller Sorgfalt nicht so glatt verläuft, wie bei den meisten anderen ungesättigten Säuren und immer etwas Benzaldehyd und Oxalsäure als Nebenproducte auftreten. Die Aethylcrotonsäure geht glatt in die gut krystallisirende, bei 95—96° schmelzende Dioxysäure

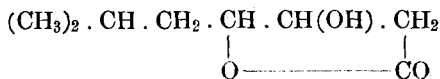


über, welche verschieden ist von der Hexerinsäure, die How früher einmal bei der Zersetzung des Dibromids der Aethylcrotonsäure als Nebenproduct in sehr kleiner Menge erhielt.

2. Die  $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren geben Dioxysäuren, welche beim Ansäuern des Oxydationsproductes mit Salzsäure und gelindem Erwärmen glatt in neutrale Oxy lactone übergehen, die sich aus alkalischen Flüssigkeiten mit Aether ausschütteln lassen. So geht z. B. nach den Versuchen von Hrn. Obermüller die Isophenylcrotonsäure fast ganz glatt in das prächtig krystallisirende Phenylxybutyrolacton



77° (wasserfrei bei 86 — 87°) schmilzt, und aus welchem sich mit einiger Vorsicht auch die gross krystallisirende Phenyl dioxylbuttersäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$  gewinnen lässt, welche bei 118° unter Spaltung in Wasser und das Oxy lacton schmilzt. Ebenso giebt die Isoctylensäure  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$  (durch Destillation von Isobutylparaconsäure gewonnen), wie Hr. Schalck gefunden hat, glatt das flüssige neutrale Oxy lacton



3. Die  $\gamma\delta$ -ungesättigten Säuren, wie z. B. die von Hrn. Hohmann untersuchte Cinnamylpropionsäure und die von Dr. Hillert

studirte Hydrosorbinsäure geben ebenfalls neutrale Oxy lactone, aber diese sind in mancher Beziehung von den aus den  $\beta\gamma$ -Säuren entstehenden verschieden. Doch ist es wünschenswerth, bevor wir hierüber nähere Angaben machen, noch mehr Beobachtungen zu sammeln.

Da alle diese Reactionen bei 0° und grösstentheils sehr glatt verlaufen und die Producte ohne grosse Mühe rein zu erhalten sind, habe ich nach diesen Vorstudien im Augenblick mein Augenmerk auf solche ungesättigte Säuren, wie die verschiedenen Crotonsäuren, die Angelica- und Tiglinsäure, die Cumar- und Cumarinsäuren etc. gerichtet, deren Isomerieverhältnisse bis jetzt noch unklar sind, und werde über die Resultate später berichten.

Strassburg, den 9. März 1888.

### 163. Casimir Wurster: Anwendung des Tetramethylparaphenylendiamins zur quantitativen Schätzung activen Sauerstoffs.

(Eingegangen am 6. März.)

#### I.

#### Schätzung des activen Sauerstoffs in einem Tropfen Flüssigkeit.

Schönbein hat nachgewiesen, dass bei der Thätigkeit des pflanzlichen oder thierischen Organismus häufig activer Sauerstoff entsteht. Trotzdem ist diese Beobachtung von der Physiologie ziemlich vernachlässigt worden und wird nur als Merkwürdigkeit beiläufig erwähnt, wohl deshalb, da Schönbein nicht im Stande war, die Mengen activen Sauerstoffs, die hierbei auftreten, quantitativ zu bestimmen. Die gewöhnlichen Methoden der Analyse lassen uns auch hier im Stich.

Da die Oxydation des Tetramethylparaphenylendiamins zu dem blauen Farbstoff quantitativ durch Aufnahme eines Sauerstoffatoms vor sich geht, die weitere Oxydation zu dem farblosen Product durch die Einwirkung 6 weiterer Sauerstoffatome erfolgt, so können sowohl diese Farbstoffbildung als die Entfärbung durch weitere Oxydation als Maass des vorhandenen activen Sauerstoffs benutzt werden.

Da ein Tropfen Flüssigkeit genügt, um mit dem so sehr empfindlichen »Tetrapapier« eine deutliche Reaction zu erhalten, so kann man in einem Tropfen Pflanzensaft, Speichel, Samen, Eiter u. s. w. die oxydirende Kraft annähernd quantitativ bestimmen.